

BEST AVAILABLE COPY
PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-031600

(43)Date of publication of application : 28.01.2000

(51)Int.Cl.

H01S 5/30

H01L 21/205

H01L 33/00

(21)Application number : 10-199070

(71)Applicant : NEC CORP

(22)Date of filing : 14.07.1998

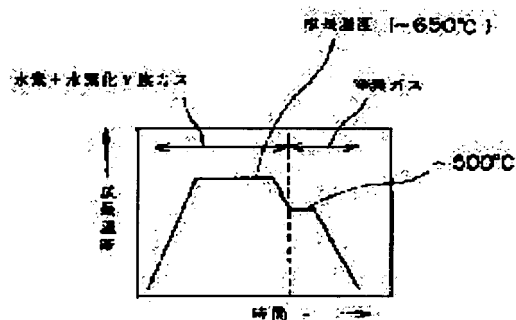
(72)Inventor : FUJII HIROAKI
ENDO KENJI

(54) MANUFACTURE OF SEMICONDUCTOR LASER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a manufacturing method for a semiconductor laser which has a good high-temperature operating characteristic and whose laser characteristic is stable with the passage of time, by a method wherein the deactivation due to hydrogen of p-type impurities is prevented and a p-carrier concentration is made high.

SOLUTION: When an AlGaInP-based visible semiconductor laser is manufactured, an atmosphere gas is changed over to a gas not containing nitrogen gas or the like from hydrogen gas + a hydrogenation group V gas in a temperature lowering process after a crystal growth operation. Therefore, it is possible to prevent hydrogen from being taken into a p-type semiconductor crystal, or it is possible to prevent that hydrogen which is already taken into is desorbed from a semiconductor. As a result, a high p-carrier concentration is obtained, a good high-temperature operating characteristic is realized, and a laser characteristic which is stable with the passage of time can be realized.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-31600

(P2000-31600A)

(43) 公開日 平成12年1月28日 (2000.1.28)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
H 0 1 S 5/30		H 0 1 S 3/18	5 F 0 4 1
H 0 1 L 21/205		H 0 1 L 21/205	5 F 0 4 5
33/00		33/00	B 5 F 0 7 3

審査請求 有 請求項の数10 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平10-199070

(22) 出願日 平成10年7月14日 (1998.7.14)

(71) 出願人 000004237

日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目7番1号

(72) 発明者 藤井 宏明

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(72) 発明者 遠藤 健司

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(74) 代理人 100071272

弁理士 後藤 洋介 (外1名)

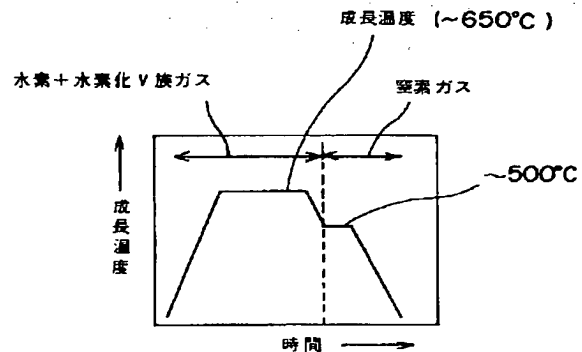
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 半導体レーザの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 p型不純物の水素による不活性化を防止し、高いpキャリア濃度を有することで、良好な高温動作特性及び経時的に安定なレーザ特性を備える半導体レーザの製造方法を提供する。

【解決手段】 AlGaInP系可視光半導体レーザの作製において、結晶成長後の降温過程で雰囲気ガスを水素ガス+水素化5族ガスから、窒素ガス等の水素を含まないガスに切り替えることで、p型半導体結晶中への水素の取り込みを防止し、或いは既に取り込まれた水素の半導体からの脱離を促進する。これにより高いpキャリア濃度が得られ、良好な高温動作特性の実現と、経時的に安定なレーザ特性を実現することができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも第1のクラッド層、活性層、及び第2のクラッド層を含むダブルヘテロ構造を有する半導体レーザを反応管の中で半導体基板上に製造する半導体レーザの製造方法において、

水素及び水素含有物質を含む第1の雰囲気ガス中で結晶を成長させる段階と、

前記第1の雰囲気ガスから水素及び水素含有物質を除去する段階と、

予め定められた脱水素時間の間、反応管内の温度を予め定められた脱水素温度に維持する段階と、

反応管内を自然冷却する段階とを含むことを特徴とする半導体レーザの製造方法。

【請求項2】 請求項1記載の半導体レーザの製造方法において、前記脱水素段階は、水素及び水素含有物質を含む第1の雰囲気ガスから、水素及び水素含有物質を含まない第2の雰囲気ガスに切り替えることを特徴とする半導体レーザの製造方法。

【請求項3】 請求項2記載の半導体レーザの製造方法において、前記第2の雰囲気ガスは、窒素ガス、アルゴンガス及びヘリウムガスのいずれかであることを特徴とする半導体レーザの製造方法。

【請求項4】 請求項1乃至3のいずれかに記載の半導体レーザの製造方法において、前記脱水素段階は予め定められた脱水素温度を、予め定められた脱水素時間の間維持することを特徴とする半導体レーザの製造方法。

【請求項5】 請求項4記載の半導体レーザの製造方法において、前記脱水素温度は450℃以上であることを特徴とする半導体レーザの製造方法。

【請求項6】 請求項4及び5のいずれかに記載の半導体レーザの製造方法において、前記脱水素時間は1分以上であることを特徴とする半導体レーザの製造方法。

【請求項7】 請求項1乃至6のいずれかに記載の半導体レーザの製造方法において、

ダブルヘテロ構造の結晶を成長させる段階である第1回目の結晶成長段階と、

その後の埋め込み結晶を成長させる段階である第2回目以降の複数の結晶成長段階と、

最終回の結晶成長段階後の前記脱水素段階とを含むことを特徴とする半導体レーザの製造方法。

【請求項8】 請求項1乃至7のいずれかに記載の半導体レーザの製造方法において、前記第1のクラッド層がAlGaInP及びAlInPのいずれかを含み、前記活性層がGaInP及びAlGaInPのいずれかを含み、前記第2のクラッド層がAlGaInP及びAlInPのいずれかを含むことを特徴とする半導体レーザの製造方法。

【請求項9】 請求項1乃至8のいずれかに記載の半導体レーザの製造方法において、前記ダブルヘテロ構造は更にヘテロバッファ層及びキャップ層を含み、半導体基

板上に、少なくとも第1のクラッド層、活性層、第2のクラッド層、ヘテロバッファ層、キャップ層を含むダブルヘテロ構造を有し、前記ヘテロバッファ層は前記第2のクラッド層と前記キャップ層の中間的なバンドギャップを有することを特徴とする半導体レーザの製造方法。

【請求項10】 請求項9記載の半導体レーザの製造方法において、前記ヘテロバッファ層はGaInPを含み、前記キャップ層はGaAsを含むことを特徴とする半導体レーザの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体レーザに関し、特に、デジタルバーサタイルディスク(DVD)・光磁気(MO)ディスク等の光ディスク用光源等として用いられるAlGaInP系可視光半導体レーザに関する。

【0002】

【従来の技術】従来のAlGaInP系可視光半導体レーザでは、図4に示すようなリッジ導波路型のレーザが多く用いられている。この構造のレーザは3回の有機金属気相成長法(MOVPE法)を用いて作製される。例えば、河田らの発明(特開平2-58883号公報)、あるいは大場らの発明(特開昭62-200786号公報)にその一例が紹介されている。

【0003】まず1回目の結晶成長で、活性層を含むダブルヘテロ構造を形成する。次に、誘電体マスクを用いてメサストライプ状のリッジ構造をエッチングにより形成する。2回目の結晶成長では、同一の誘電体マスクを用いた選択成長法によりメサストライプ外のクラッド層上にGaAs電流ブロック層を形成する。そして最後に、誘電体マスクを除去し、3回目の結晶成長で全面にp-GaAsコンタクト層を形成し、電極形成後、レーザ構造とする。

【0004】このような有機金属気相成長法により半導体レーザを製造する為の従来の結晶成長装置5の模式図を図5に示す。反応管310の中にGaAs基板330を載せたサセプタ320が収められている。また反応管310には5族原料ガス導入口340、水素ガス導入口360及び3族原料ガス導入口370が設けられており、これらの導入口は、半導体レーザの原料として3族には有機金属(TMAI, TEGa, TMIn等)を、5族には水素化5族ガス(PH₃, AsH₃等)を、キャリアガスとして水素を反応管310に供給する。

【0005】ここで、各結晶が成長した後の降温過程における雰囲気ガスと成長温度に着目する。図6は従来の半導体レーザの製造方法における温度プロファイルを示す図である。図に示すように、この時の雰囲気ガスは最終成長層の成長に用いた水素化5族ガス(例えばGaAsが最終層の場合はAsH₃ガス)とキャリアガスである水素ガスの混合雰囲気を用いるのが一般的であるが、

この混合雰囲気は降温中に分解するので、雰囲気中に多数の活性な水素が存在することになる。

【0006】一方で、AlGaInP系等の化合物半導体のp型半導体結晶の結晶成長においては、p型不純物に水素原子が結合することで不活性化し、pキャリア濃度が低下する問題が知られている。

【0007】従って、従来の方法では、結晶成長中及び降温中に常に雰囲気ガスから半導体結晶中に水素が供給され、p型半導体結晶中に多量の水素が残留したまま結晶成長を終えることとなる（p型不純物不活性化領域260）。その結果、従来の製法で製造された半導体レーザではpキャリア濃度の低下に起因するキャリアオーバフロー増大が生じ、高温動作特性の悪化が顕著となる。また、結晶中に取り込まれた水素は、経時的に状態が変化しやすいので、安定なレーザ特性の実現を困難にしている。

【0008】半導体成長時における雰囲気ガスに言及した従来技術として、特開平8-32113号公報には「p型GaN系半導体の製造方法」（引用例1）が記載されている。引用例1には、「p型不純物をドーブしたGaN系半導体を成長させた後、望ましくは不活性ガス雰囲気下で、自然冷却よりも遅い速度で冷却することを特徴とする」（引用例1第9段落）技術が記載されている。

【0009】しかし、引用例1は半導体レーザの製造に関して何ら言及していない。また、GaN系半導体に限定された技術である。このため、ここで問題にしているような半導体レーザに用いることはできなかった。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、結晶成長中の水素取り込みによるp型半導体結晶の不活性化の問題を回避し、良好な高温動作特性、および経時的に安定な動作特性を有する半導体レーザの製造方法を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明の構成は、半導体基板上に、少なくとも第1のクラッド層、活性層、第2のクラッド層を含むダブルヘテロ構造を有する半導体レーザを有機金属気相成長法を用いて作製する半導体レーザの製造方法において、結晶成長後の降温過程で雰囲気ガスを水素を含まないガスに切り替えることを特徴とする。また、結晶成長後の降温過程で雰囲気ガスを水素を含まないガスに切り替え、なおかつ結晶から水素が脱離するのに十分長い時間、高温で保持する工程を有することを特徴とする。特に、結晶成長後の降温過程で雰囲気ガスを水素を含まないガスに切り替える温度、および結晶から水素を脱離させるために保持する温度が、少なくとも450℃以上であること、また、高温で保持する時間が、少なくとも1分以上であることを特徴とする。雰囲気ガスは、窒素ガス、アルゴンガスまたはヘリウムガ

スに切り替えることを特徴とする。さらに、1回目のダブルヘテロ構造の結晶成長と、その後の埋め込み結晶成長を用いて作製される半導体レーザの製造方法において、結晶成長後の降温過程で雰囲気ガスを水素を含まないガスに切り替える工程を、少なくとも最終回の結晶成長には含むことを特徴とする。また、半導体基板上に、少なくとも第1のクラッド層、活性層、第2のクラッド層、ヘテロバッファ層、キャップ層を含むダブルヘテロ構造を有し、前記ヘテロバッファ層が第2のクラッド層とキャップ層の中間的なバンドギャップを有することを特徴とする。結晶材料としては、例えば、第1のクラッド層がAlGaInPまたはAlInP、活性層がGaInPまたはAlGaInP、第2のクラッド層がAlGaInPまたはAlInPを含むことを特徴とする。また、ヘテロバッファ層がGaInPを、キャップ層がGaAsを含むことを特徴とする。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明の一実施の形態である半導体レーザの製造方法について図面を参照して説明する。ここでは、従来の技術において説明した半導体レーザと同様に、3回のMOVPE結晶成長を行う図1のような半導体レーザを製造する方法を例に挙げて説明する。

【0013】本発明の半導体レーザの製造方法では、図2のような結晶成長装置2を用いる。従来の製造方法で用いられている結晶成長装置5との違いは、反応管310に窒素ガス導入口350が更に設けられている点と、窒素ガス導入口350及び水素ガス導入口360に切り替え弁380及び390が設けられている点である。

【0014】まず1回目の結晶成長で、MQW活性層110を含むダブルヘテロ構造を形成する（n-GaAsバッファ層170～p-GaAsキャップ層190）。この際、原料として3族には有機金属（TMAI、TEGa、TMIn等）を、5族には水素化5族ガス（PH₃、AsH₃等）を、キャリアガスには水素を用いる。結晶成長は～650℃で行った。

【0015】図3に示す温度プロファイルに従い、昇温・結晶成長を行い、同プロファイルに従い降温を開始した。降温開始時の反応管中の雰囲気ガスはキャリアガスである水素ガスと最終成長層のp-GaAsに用いたAsH₃ガスの混合雰囲気となっている。

【0016】該雰囲気ガス中で500℃まで降温した後、水素ガス+AsH₃ガスの雰囲気ガスを、水素を含まないガス、例えば窒素ガスに切り替え、500℃で5分間待機する工程を設けた。これにより、雰囲気ガスから結晶に供給される水素の量が大幅に低減し、なおかつ結晶中に既に取り込まれた水素の脱離も促進される。この結果、従来問題となっていたp型不純物の水素による不活性化と、それに起因するキャリア濃度の低下の問題を大幅に改善できる。

【0017】なお、上記ガス切り替えの温度は、結晶中

に取り込まれた水素が抜けるのに充分高い温度であれば良く、例えば450℃以上とする。また待機時間は水素が抜けるのに十分長い時間であれば良く、例えば1分以上とする。切り替え後のガスについても、水素を含まないガスであれば良く、窒素ガス以外に、例えばアルゴンガス、ヘリウムガスなどでも良い。

【0018】次に、誘電体マスクを用いてメサストライプ状のリッジ構造をエッチングにより形成する。その後、同一の誘電体マスクを用いた選択成長法（2回目の結晶成長）によりメサストライプ外のクラッド層上にG
a A s電流ブロック層180を形成する。そして最後に、誘電体マスクを除去し、3回目の結晶成長で全面にp-GaAsコンタクト層195を形成し、電極形成後、レーザ構造ができあがる。2回目、3回目の結晶成長後の降温過程においても、1回目の結晶成長と同様に、降温過程で水素ガス+水素化5族ガスを、窒素ガスに切り替え、結晶から水素が抜けるのに十分な高温（～500℃）で一定時間（～5分）の待機を行った。

【0019】以上の工程で作製したAlGaInP可視光半導体レーザでは、従来問題となったp型不純物の水素による不活性化とそれに起因するpキャリア濃度の低下を回避できる（p型不純物活性化領域250）。その結果、キャリアオーバフローが小さく良好な高温動作特性を有する半導体レーザを実現できる。また、結晶中に取り込まれる水素の量を大幅に低減できたことで、水素の状態の経時的な変化の影響が小さく、安定なレーザ特性を実現できる。

【0020】

【実施例】以下、図1から図3を参照し、本発明の半導体レーザの製造方法を具体的に数値例を挙げて説明する。

【0021】まず1回目のMOVPE成長において、（115）A方位（（001）から[110]方向へ15.8度オフ）のn-GaAs基板200上に、0.3μm厚のn-GaAsバッファ層170、1.2μm厚のn-AlGaInPクラッド層130、多重量子井戸（MQW）活性層110（例えば、8nm厚のGaInPウェルと4nm厚のAlGaInPバリアで構成される）、0.25μm厚のp-AlGaInPクラッド層120、5nm厚のp-GaInPエッチングストップ層140、0.95μm厚のp-AlGaInPクラッド層150、10nm厚のp-GaInPヘテロバッファ層160、0.3μm厚のp-GaAsキャップ層190をこの順に積層する。この際、原料として3族には有機金属（TMAI、TEGa、TMIn等）を、5族には水素化5族ガス（PH₃、AsH₃等）を、キャリアガスには水素を用いる。結晶成長は～650℃で行った。

【0022】図3に示す温度プロファイルに従い、昇温・結晶成長を行い、同プロファイルに従い降温を開始し

た。降温開始時の反応管中の雰囲気ガスはキャリアガスである水素ガスと最終成長層のp-GaAsキャップ層190に用いたAsH₃ガスの混合雰囲気となっている。

【0023】該雰囲気ガス中で500℃まで降温した後、水素ガス+AsH₃ガスの雰囲気を、水素を含まないガス、例えば窒素ガスに切り替え、500℃で5分間待機する工程を新たに設けた。

【0024】水素ガスから窒素ガスの切り替えをスムーズに行うため、図2に示すように切り替え弁380、390を新たに設け、両方の弁を同時に開閉することで切り替えを行った。これにより、雰囲気ガスから半導体結晶、特にp型半導体結晶に供給される水素の量が大幅に低減し、なおかつ結晶中に既に取り込まれた水素の脱離も促進される。従来では、pキャリア濃度を低下させるのに十分な濃度、例えば $8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 程度の濃度の水素が結晶中に残留していたが、本発明では残留水素濃度は $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 以下となり、ほとんど問題のないレベルまで低減できる。この結果、従来問題となっていたp型不純物不活性化によるキャリア濃度の低下の問題を大幅に改善できる。

【0025】なお、上記ガス切り替えの温度は、結晶中に取り込まれた水素が抜けるのに充分高い温度であれば良く、例えば450℃以上とする。また待機時間は水素が抜けるのに十分長い時間であれば良く、例えば1分以上とする。切り替え後のガスについても、水素を含まないガスであれば良く、窒素ガス以外に、例えばアルゴンガス、ヘリウムガスなどでも良い。

【0026】次に、誘電体マスクを用いてメサストライプ状のリッジ構造をエッチングにより形成する。その後、同一の誘電体マスクを用いた選択成長法（2回目の結晶成長）によりメサストライプ外のクラッド層上に、1.0μm厚のn-GaAs電流ブロック層180を形成する。そして最後に、誘電体マスクを除去し、3回目の結晶成長で全面に3.0μm厚のp-GaAsコンタクト層195を形成し、電極形成後、レーザ構造ができあがる。2回目、3回目の結晶成長後の降温過程においても、1回目の結晶成長と同様に、降温過程で水素ガス+水素化5族ガスを、窒素ガスに切り替え、結晶から水素が抜けるのに十分な高温（～500℃）で一定時間（～5分）の待機を行った。

【0027】以上の工程で作製したAlGaInP可視光半導体レーザでは、従来問題となったp型不純物の水素による不活性化とそれに起因するpキャリア濃度の低下を回避できる。その結果、キャリアオーバフローが小さく良好な高温動作特性を有する半導体レーザを実現できる。具体的には、発振波長650nmにて110℃以上の高温で動作できる可視光半導体レーザが得られた。また、結晶中に取り込まれる水素の量を大幅に低減できたことで、水素の状態の経時的な変化の影響が小さく、

安定なレーザ特性を実現できる。具体的には、レーザ特性の初期的な変動も小さく、10,000時間程度の充分実用的な高信頼性を得ることができた。

【0028】以上、本発明の半導体レーザの製造方法をAlGaInP系半導体結晶を例に挙げて説明したが、p型不純物の水素による不活性化の問題は他の化合物半導体でも共通の問題であり、例えばAlGaAs系、InGaAsP系、GaAsSb系、AlGaInN系等にも当業者であれば容易に適用できる。

【0029】

【発明の効果】本発明の半導体レーザの製造方法では、各結晶成長後の降温過程で、雰囲気ガスを水素ガス+水素化5族ガスから、窒素ガス等の水素を含まないガスに切り替えることで、p型半導体結晶中への水素の取り込みを防止し、併せて既に取り込まれた水素の半導体からの脱離を促進するので、高いpキャリア濃度が得られる。これにより、良好な高温動作特性の実現と、経時的に安定なレーザ特性を実現することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の半導体レーザの製造方法を用いて作製したAlGaInP可視光半導体レーザの構造図である。

【図2】本発明で用いた結晶成長装置の模式図である。

【図3】本発明の製造方法における温度プロファイルを示す図である。

【図4】従来の半導体レーザの製造方法を用いて作製したAlGaInP可視光半導体レーザの構造図である。*

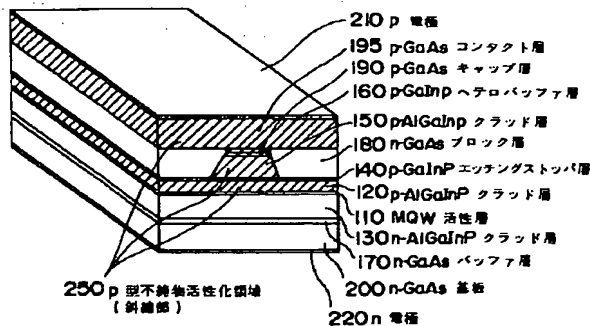
*【図5】従来の結晶成長装置の模式図である。

【図6】従来の製造方法における温度プロファイルを示す図である。

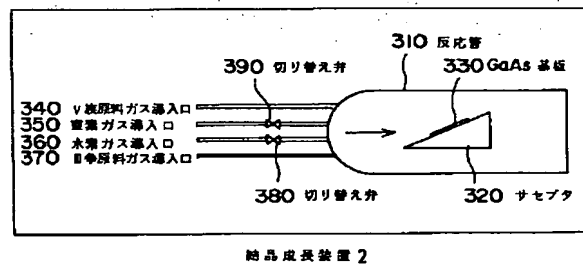
【符号の説明】

- 110 MQW活性層
- 120 p-AlGaInPクラッド層
- 130 n-AlGaInPクラッド層
- 140 p-GaInPエッチングストップ層
- 150 p-AlGaInPクラッド層
- 160 p-GaInPヘテロバッファ層
- 170 n-GaAsバッファ層
- 180 n-GaAsブロック層
- 190 p-GaAsキャップ層
- 200 n-GaAs基板、
- 210 p電極
- 220 n電極、
- 250 p型不純物活性化領域(斜線部)
- 260 p型不純物不活性化領域(斜線部)
- 310 反応管
- 320 サセプタ
- 330 GaAs基板
- 340 5族原料ガス導入口
- 350 窒素ガス導入口
- 360 水素ガス導入口
- 370 3族ガス導入口
- 380、390 切り替え弁

【図1】

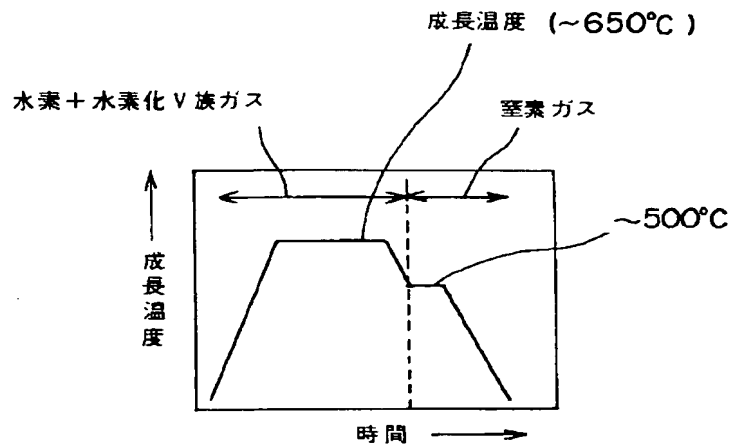


【図2】

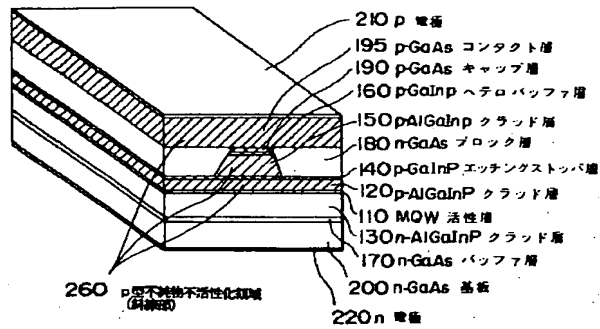


結晶成長装置2

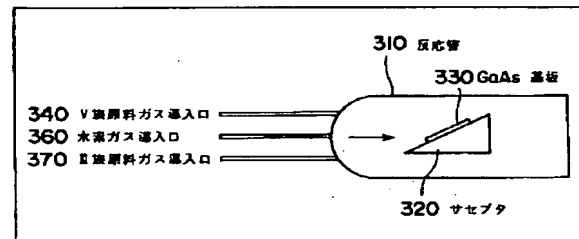
【図3】



【図4】

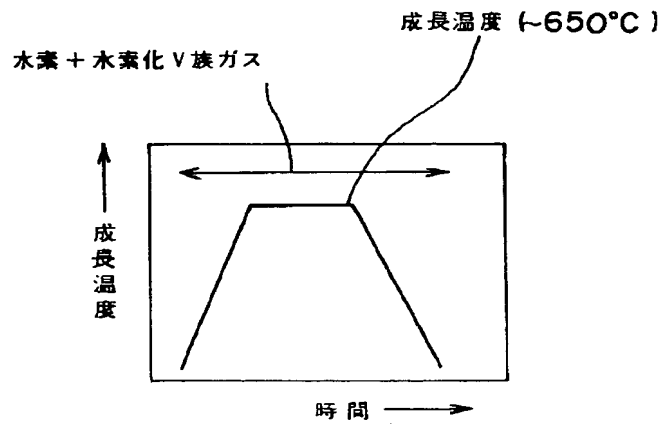


【図5】



結晶成長装置5

【図6】



フロントページの続き

F ターム(参考) 5F041 AA43 AA44 CA04 CA05 CA34
CA35 CA36 CA65 CB03 FF14
5F045 AA04 AB10 AB17 AB18 AC01
AC08 AD10 AF04 AF13 CA12
DA53 DA55 DA68 DB02 EE12
EK27
5F073 AA13 AA74 BA06 CA05 CA07
CA13 CA14 CA17 CB02 DA05
EA28